Ueber

# Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Diazosalicylsäure

und

# das bei der Explosion der Diazosalicylsäure auftretende Zersetzungsproduct.

---

*Eine von der philosophischen Facultät der Universität Rostock*

genehmigte

## Promotionsschrift

von

**Carl Hartmann Ernst Kraushaar,**

Doctor philos.

CASSEL.

Druck von Carl Landsiedel.

1868.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0037

Das Streben der Chemiker der Neuzeit geht nicht etwa, wie das früher der Fall war, dahinaus, unsere Wissenschaft durch die Entdeckung möglichst viel neuer Körper zu bereichern, sondern durch das Studium der chemischen Verbindungen und deren Zersetzungsproducte Aufschluss über ihre Constitution, über ihre rationelle Zusammensetzung zu erhalten. Dieses Streben der heutigen Chemie ist namentlich durch die Einführung neuer Reagentien in die organische Chemie gefördert worden, und zwar sind besonders wichtig für die Fortentwickelung unserer Wissenschaft: das von Gerhardt zuerst angewandte Phosphoroxychlorid und das Phosphorchlorid, sowie die von Lautemann zuerst zur Reduction der Oxysäuren benutzte Jodwasserstoffsäure und die durch die Arbeiten von Griess so wichtig gewordene salpetrige Säure.

Letztere wurde, nachdem Piria*) unter dem Einfluss derselben das Asparagin in Aepfelsäure übergeführt hatte, ein allgemein angewandtes Reagens auf Amidosäuren. Der Vorgang bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf heisse wässrige Lösungen der Amidosäuren ist derart, dass, während der Stickstoff des Amids und derjenige der salpetrigen Säure entweicht, sich die der Amidosäure correspondirende Oxysäure bildet und Wasser ausgeschieden wird. Dieser Process lässt sich am einfachsten erklären und am anschaulichsten darstellen, wenn wir die **Kolbe**sche Ansicht über die Constitution der Amidosäuren adoptiren. Nach dieser sind die Amidosäuren, wie die ursprüngliche Muttersubstanzen, wirkliche Säuren, in denen nur ein Wasserstoffatom des Radicals durch Amid vertreten ist und sie sind nicht, wie das viele Chemiker annehmen, Derivate des Ammoniaks. Die Umwandlung der Amidosäuren in Oxysäuren lässt sich hiernach durch folgendes Beispiel, welches den Ueber-

*) Annalen der Chemie B. 68, S. 343.

gang der Amidoessigsäure in Oxyessigsäure zeigt, veranschaulichen.

$$HO.\left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2N \end{matrix} \right.\right) O_3 + NO_3 = HO.\left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \end{matrix} \right.\right) O_3 + N_2 + HO.$$

Auf diese Art hat man das Alanin in Milchsäure, die Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure u. s. w. übergeführt.

Bis zur Zeit, wo Griess seine Epoche machenden Arbeiten ausführte, kannte man keine andere als die eben beschriebene Art der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidosäuren. Griess liess nicht, wie das früher geschah, die salpetrige Säure auf heisse wässerige, sondern auf alkoholische, ätherische oder kalte wässerige Lösungen der Amidosäuren wirken. Er bekam dabei eine von der früher bekannten ganz abweichende Reaction und entdeckte eine ganz neue Klasse von Verbindungen, seine Diazosäuren. Die Diazosäuren unterscheiden sich von den ursprünglichen Säuren dadurch, dass in ihnen zwei Wasserstoffatome des Radicals durch zwei Atome Stickstoff vertreten sind. Ihre Entstehung aus den Amidosäuren mag durch folgende Gleichung, welche die Bildung der Diazosalicylsäure darstellt, veranschaulicht werden:

$$HO.\left\{ C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ H_2N \end{matrix} \right.\right\} O_3 + NO_3 = HO.\left\{ C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ N_2 \end{matrix} \right.\right\} O_3 + 3HO.$$

Nachdem Griess *) zuerst die amidirten Derivate der Dinitro-, Nitro- und Nitrochlorphenylsäure in die entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt hatte, lehrte er uns die Darstellung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure und ihre Homologen, sowie die Bildung der Diazoanis-Amidoanissäure, der Diazosalyl-Salpetersäure und der Diazobenzoë-Salpetersäure kennen. Schmitt **) stellte zuerst die Diazophenylschwefelsäure und die Diazosalicylsäure dar.

Was die Diazosäuren für unsere Wissenschaft ganz besonders interessant und wichtig macht, ist ihre grosse Reactionsfähigkeit. Diese, welche die Substitution anderer Körper in das Säureradical mit Leichtigkeit auszuführen ermöglicht, hat

*) Annalen der Chemie B. 113, S. 201; B. 117, S. 1; B. 120, S. 125.

**) Annalen der Chemie B. 120, S. 144; dessen Habilitationsarbeit. Marburg 1864.

ihre Ursache in dem lockeren Verband, mit welchem die zwei Atome Stickstoff an die Säure geknüpft sind.

So stellte Griess*) aus der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure die Chlor-, Jod-, Monobrom- und Tribrombenzoësäure u. s. w. dar, während Schmitt und v. Gehren**) durch die Einwirkung von Flusssäure auf obige Doppelsäure die Fluorbenzoësäure gewonnen und somit zum ersten Male das Fluor in eine organische Verbindung einführten.

Ganz besonders interressant sind die Zersetzungen der Diazosäuren mit Wasser. Dieselben gehen derart vor sich, dass entweder die der Diazosäure entsprechende Oxysäure entsteht, oder die ursprüngliche Säure zurückgebildet wird; in einigen Fällen tritt jedoch auch eine gänzliche Verharzung der Diazosäure ein. Die Umwandlung der Diazosäure in die entsprechende Oxysäure geht in der Weise vor sich, dass die aus dem Säureradical austretenden und entweichenden zwei Stickstoffatome durch zwei Atome Wasser, welche sich hierbei in Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd spalten, ersetzt werden.

Schmitt***) stellte so die Oxyphenylschwefelsäure aus der Diazophenylschwefelsäure dar.

$$HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right.\right)S_2O_5 + 2HO = HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)S_2O_5 + 2N.$$

Wird bei der Zersetzung einer Diazosäure mit Wasser die ursprüngliche Säure zurückgebildet, so entsteht wahrscheinlich primär die entsprechende Oxysäure, welche dann durch Abgabe von zwei Sauerstoffatomen in die ursprüngliche Säure übergeht. Der hierbei freiwerdende Sauerstoff tritt nicht gasförmig auf, sondern steht jedenfalls mit der Entstehung der sich bei dieser Reaction immer bildenden braunen Harze in Verbindung. Wird die Zerlegung in Alkohol vorgenommen, so wird der Sauerstoff auch zur theilweisen Oxydation des Alkohols verwandt.

Wenn es gelänge, sämmtliche Diazosäuren auf die angegebene Weise in Oxysäuren überzuführen, so hätten wir in den

*) Annalen der Chemie B. 117, S. 13.

**) v. Gehrens Inauguraldissertation. Marburg 1866.

***) Annalen der Chemie B. 120, S. 148.

Diazosäuren ein Zwischenglied zwischen den Amido- und Oxysäuren.

Da Schwefelwasserstoffgas in seinem chemischen Wirken ein Analog des Wassers ist, so müsste man durch den Einfluss desselben unter geeigneten Umständen aus den Diazosäuren den Oxysäuren analoge Schwefelverbindungen erhalten. Diese Schwefelverbindungen würden also an Stelle eines Wasserstoffatoms des Radicals die Atomgruppe $HS_2$ enthalten. Analog wie man der Atomgruppe $HO_2$ den Namen Hydroxyl gegeben hat, könnte man die Atomgruppe $HS_2$ Hydrosulfür nennen, und obigen Schwefelverbindungen wäre demnach der Namen Hydrosulfürsäuren beizulegen.

Um ein Beispiel anzuführen, würde die Hydrosulfürbenzoësäure folgender Formel entsprechen:

$$HO.\left(C_{14}\begin{cases} H_4 \\ HS_2 \end{cases}\right) O_3$$

Es schien mir von hohem Interesse, festzustellen, ob in der That solche Schwefelverbindungen existiren, ob sich die von mir angedeutete Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs experimentell bestätigen lasse, zumal Schmitt*) in einer vorläufigen Notiz erwähnt, er habe aus Diazophenylschwefelsäure unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffs Sulfanilidsäure erhalten.

$$C_{12}\ H_4\ N_2\ S_2\ O_6 + 3\,HS = C_{12}\ H_7\ N\ S_2\ O_6 + N + 3\,S$$

Diese Reaction stimmt mit der von mir hypothetisch angedeuteten Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Diazosäuren nicht überein, und es schien mir deshalb von grosser Wichtigkeit, durch das Experiment zu entscheiden, ob Schwefelwasserstoff auch auf andere Diazosäuren in der von Schmitt beschriebenen oder aber in der von mir hypothetisch angedeuteten Art wirkt.

Zum Ausgangspunkt meiner Versuche, welche ich im Folgenden kurz beschreiben werde, diente mir die Diazosalicylsäure. Ich wählte dieselbe, weil sie sich leicht darstellen lässt und sich, da sie im freien Zustand existirt, zum Studium der Diazosäuren besonders eignet.

*) Annalen der Chemie B. 120, S. 162.

Nach Schmitts*) Vorschrift stellte ich mir die Diazosalicylsäure durch Einleiten von salpetriger Säure in die mit etwas Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure dar. Die sich hierbei ausscheidende salzsaure Diazosalicylsäure wurde zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen; beim Auswaschen mit Wasser spaltet sie sich in freie Diazosalicylsäure und Salzsäure.

Von vornherein musste ich darauf verzichten, Schwefelwasserstoffgas auf eine Lösung der Diazosalicylsäure einwirken zu lassen, weil letztere ohne Zersetzung in keinem Lösungsmittel löslich ist. Ich suspendirte deshalb die Säure einmal in Wasser, dann in Alkohol und drittens in Aether und leitete einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hinzu. In allen drei Fällen fand eine Zerlegung statt.

Ich habe oben erwähnt, dass bei der Zersetzung der Diazosäuren mit Wasser in einigen Fällen die ursprüngliche Säure zurückgebildet wird und dass es wahrscheinlich ist, dass dieser Rückbildung die Entstehung der betreffenden Oxysäure vorausgeht, welche dann unter Abgabe von zwei Atomen Sauerstoff in die ursprüngliche Säure übergeht. Der Process bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Diazosalicylsäure ist ein ganz analoger: unter Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von Schwefel wird Salicylsäure zurückgebildet. Dieser Rückbildung geht jedenfalls die Entstehung der betreffenden Schwefelverbindung, der Hydrosulfürsalicylsäure, voraus. Trotzdem alle meine Versuche, diese Säure zu fixiren, vergebens waren, ist die Existenz derselben wohl nicht zu bezweifeln, denn nur auf die angegebene Weisse lässt sich die Rückbildung der Salicylsäure aus Diazosalicylsäure unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffs erklären. Diese Reaction, welche sich durch folgende Gleichung darstellen lässt:

$$HO.\left(C_{12}\begin{cases}H_2\\HO_2\\N_2\end{cases}\right)O_3 + 2HS = HO.\left(C_{12}\begin{cases}H_4\\HO_2\end{cases}\right)O_3 + N_2 + S_2,$$

Diazosalicylsäure Salicylsäure

verläuft jedoch nicht so glatt, sondern ist stets von der Bildung eines braunen harzartigen Körpers begleitet, und wenn man die

*) Dessen Habilitationsarbeit. Marburg 1864.

Zersetzung in Alkohol oder Aether vornimmt, bemerkt man einen eigenthümlichen penetranten Geruch.

Während in den Fällen, wo bei der Zersetzung der Diazosäuren mit Wasser die ursprüngliche Säure zurückgebildet wird, das Auftreten freien Sauerstoffs nicht beobachtet wird, scheidet sich bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure mit HS in der That freier Schwefel aus.

Ich will nun zur näheren Beschreibung meiner Versuche übergehen.

Leitet man zu in Wasser suspendirter Diazosalicylsäure Schwefelwasserstoffgas, so findet schon in der Kälte eine Zerlegung statt; unter Stickstoffentwicklung verschwindet die Diazosalicylsäure, während sich grosse Mengen freien Schwefels, sowie ein rothbrauner harzartiger Körper ausscheiden. Nimmt man zu dieser Reaction so viel Wasser, als erforderlich ist, um die Diazosalicylsäure in kurzer Zeit vollständig zu zersetzen, so bildet der ausgeschiedene Schwefel mit dem Wasser eine milchig trübe Flüssigkeit. Nimmt man hingegen weniger Wasser, so ballt sich der freiwerdende Schwefel mit noch nicht zersetzter Diazosalicylsäure und dem ausgeschiedenen Harz zu einem rothbraunen flockigen Körper zusammen, während die überstehende, durch aufgelöstes Harz rothgefärbte Flüssigkeit vollkommen klar bleibt. Diese Art der Zersetzung, welche ganz ebenso wie die erstere verläuft, nur mit dem Unterschiede, dass gewisse Mengen Diazosalicylsäure unzersetzt bleiben, gewährt vor der anderen den bedeutenden Vorzug, dass man eine ganz klare und keine milchig trübe Lösung erhält. Verdampft man dieselbe nach dem Filtriren, so bleibt ein fast schwarzer, von wenigen Krystallen — dieselben sind mit den Wasserdämpfen nicht unerheblich flüchtig — durchzogener Rückstand. Diese Krystalle, welche nichts anderes als Salicylsäure sind, erhält man leichter in grösserer Menge, wenn man die frische Lösung mit Aether schüttelt, den Aether verdampft und den Rückstand mit Benzol, worin das Harz fast völlig unlöslich ist, auszieht; beim Verdampfen des Benzols erhält man fast vollkommen reine Salicylsäure ohne Beimengung von Schwefel. Man kann den beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand auch mit wenig heissem Wasser ausziehen und die erhaltene braune Lö-

sung mit Thierkohle entfärben; es krystallisirt dann beim Erkalten fast ganz reine Salicylsäure.

Der oben erwähnte braune flockige Körper, welcher sich bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure mit Schwefelwasserstoff und wenig Wasser ausscheidet, gibt, nach dem Trocknen, an Schwefelkohlenstoff den Schwefel und dann an Alkohol das rothbraune Harz ab; als Rückstand bleibt die noch nicht zersetzte Diazosalicylsäure.

Da es mir nicht unmöglich schien, dass die Zersetzung der primär entstehenden Hydrosulfürsalicylsäure durch den vollständigen Abschluss der Luft verhindert werden könne, so stellte ich in dieser Richtung Versuche an, fand aber, dass die Zerlegung der Diazosalicylsäure mit Schwefelwasserstoff durch den Abschluss der Luft keine Veränderung erleidet, sondern dass auch hierbei unter Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von Schwefel Salicylsäure zurückgebildet wird.

Ich musste also auf andere Weise die Hydrosulfürsalicylsäure zu fixiren suchen und änderte zu diesem Zwecke die Reaction derart ab, dass ich die Diazosalicylsäure anstatt in Wasser in Alkohol suspendirte. Auch hier tritt alsbald nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs Zersetzung ein, und man erhält, vorausgesetzt, dass genug Alkohol zugegen ist, eine vollkommen klare rothe Lösung, aus welcher sich beim Verdampfen eine Menge von rother harzartiger Schmiere durchzogene Krystalle abscheiden.

Diese Krystalle zeigen unter dem Mikroskop zweierlei Form, die eine octaedrisch (Schwefel) und die andere nadelförmig (Salicylsäure). Die Krystalle letzterer Form, die Salicylsäure, durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether oder Benzol von dem Schwefel und dem rothen Harz zu trennen, ist nicht thunlich; leicht gelingt die Trennung mit heissem Wasser, worin sich die Salicylsäure und Antheile des braunen Harzes lösen. Aus der erhaltenen braunen Lösung krystallisirt, nach dem Entfärben mit Thierkohle, beim Erkalten fast reine Salicylsäure. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Diazosalicylsäure, wenn letztere in Alkohol suspendirt ist, ist also zu Anfang keine Schwefelausscheidung bemerkbar, vielmehr tritt der Schwefel erst beim Verdunsten des Alkohols auf. Trotz-

dem kann man nicht unbedingt annehmen, dass die Hydrosulfürsalicylsäure in alkoholischer Lösung bis zu einem gewissen Grade beständig sei und sich erst beim Eindampfen ihrer Lösung in Schwefel und Salicylsäure spalte. Weil nämlich der Schwefel in Alkohol etwas löslich ist, kann diese Spaltung der Hydrosulfürsalicylsäure bereits vor dem Eindampfen ihrer Lösung, ja schon in ihrem Entstehungsmoment vor sich gegangen, dabei aber der frei werdende Schwefel in Lösung geblieben sein. In der That zerfällt die Hydrosulfürsalicylsäure gleich nach ihrem Entstehen in Schwefel und Salicylsäure, was daraus erhellt, dass, wenn bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure mit Schwefelwasserstoff weniger Alkohol zugegen ist, so dass derselbe also zum Auflösen des freiwerdenden Schwefels nicht mehr hinreicht, sich gleich zu Anfang Schwefel ausscheidet. Je nach der Menge des vorhandenen Alkohols sind dem ausgeschiedenen Schwefel dann öfters unzersetzte Diazosalicylsäure, seltner kleine Mengen des auch hierbei stets auftretenden rothen harzartigen Körpers beigemengt; letzterer bleibt vielmehr meistens vollständig gelöst.

Nachdem die von mir bis jetzt beschriebenen Versuche zur Darstellung der Hydrosulfürsalicylsäure nur negative Resultate ergeben hatten, suchte ich meinen Zweck dadurch zu erreichen, dass ich die Diazosalicylsäure, während sie in Aether suspendirt war, dem Einfluss des Schwefelwasserstoffs aussetzte; aber auch dies war vergebens. Die Reaction verläuft nämlich genau so wie die in Alkohol, d. h. man erhält, wenn viel Aether zugegen ist, eine vollkommen klare rothe Lösung; bei weniger Aether bleibt eine gewisse Menge Schwefel ungelöst, öfters mit unzersetzter Diazosalicylsäure vermischt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein von rother harzartiger Schmiere durchzogenes Gemenge von Schwefel- und Salicylsäurekrystallen zurück, aus welchem die Salicylsäure mit heissem Wasser ausgezogen werden kann.

Die im Vorigen beschriebenen drei Zersetzungsweisen der Diazosalicylsäure verlaufen, was die Hauptsache anbelangt, ganz analog, und zeigen nur wenige durch das verschiedene Lösungsvermögen der vorhandenen Flüssigkeiten bedingte Unterschiede. Während bei Gegenwart von Wasser sogleich

sämmtlicher Schwefel und eine gewisse Menge des rothen harzartigen Körpers ausgeschieden werden, bleiben bei Alkohol und Aether eine gewisse Menge Schwefel und sämmtliches Harz gelöst. Der rothe harzartige Körper scheint, namentlich leicht in wässeriger Lösung, eine weitergehende Zersetzung, welche sich durch Bräunung zu erkennen gibt, zu erleiden.

Um gleiche Mengen Diazosalicylsäure zu zersetzen, hat man mehr Wasser als Alkohol und mehr Alkohol als Aether nöthig. Es hat das wahrscheinlich darin seinen Grund, dass die als Endproduct auftretende Salicylsäure in Aether reichlicher als in Alkohol und in Alkohol reichlicher als in Wasser löslich ist.

Dass die im Vorigen als Salicylsäure bezeichneten Krystalle in der That Salicylsäure sind, bewies die damit ausgeführte Elementaranalyse, welche folgendes Resultat ergab:

0,3008 Grm. Substanz, gaben 0,6725 Grm. Kohlensäure und 0,1288 Grm. Wasser.

| | berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|---|
| C | 84 | 60,87 | 60,97 |
| H | 6 | 4,35 | 4,75 |
| O | 48 | 34,78 | — |
| | 138 | 100,00 | |

Ferner zeigte die wässerige Lösung die der Salicylsäure eigene charakteristische Reaction mit Eisenchlorid; auch lag der Schmelzpunkt der Säure bei 159° C.

Der bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure mit Schwefelwasserstoff entweichende Stickstoff wurde quantitativ auf folgende Art bestimmt. In einem durch einen zweifach durchbohrten Kork verschlossenen Kolben wird eine bestimmte Menge Substanz mit Wasser übergossen. Durch den Kork gehen zwei Glasröhren, von denen die eine, knieförmig gebogen, unter Quecksilber führt und die andere durch Kautschuk mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung steht. Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, wird die knieförmig gebogene Röhre unter eine mit concentrirter Kalilauge gefüllte, durch das Quecksilber abgesperrte, calibrirte Glasröhre gerichtet und dann der Kautschukschlauch, welcher die Verbindung mit dem Kohlensäureapparat herstellt, gelöst und rasch mit einem Schwefelwasserstoffapparat verbunden. Dieser besteht aus

einem grossen runden Kolben, worin durch Erwärmen von Schwefelantimon mit concentrirter Salzsäure ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas erzeugt wird; letzteres durchstreicht dann zunächst eine Waschflasche mit Wasser. Unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffgases wird die Diazosalicylsäure zersetzt und der entweichende Stickstoff sammelt sich in der calibrirten Röhre; zum Schluss wird die Flüssigkeit etwas erwärmt und so lange Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet, bis in der calibrirten Röhre alle Gasblasen verschluckt werden.

Auf diese Weise lieferten:

0,5223 Grm. Substanz bei 0° C und 760 Mm. Druck 67 CC Stickstoff, welche 0,0840 Grm. entsprechen, während nach der Berechnung 0,0891 Grm. hätten erhalten werden müssen.

Wenn auch diese Zahlen nicht vollständig übereinstimmen, wie das bei der Grösse der angewendeten Apparate am Ende auch nicht auffallend ist, liefern sie doch den hinlänglichen Beweis, dass bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure durch Schwefelwasserstoff sämmtlicher Stickstoff entweicht.

Wenn die Zersetzung nach der von mir angedeuteten glatten Art verlief, müssten sich gerade zwei Atome Schwefel ausscheiden, jedoch zeigten die ausgeführten quantitativen Bestimmungen viel grössere Mengen ausgeschiedenen Schwefels. Worin die dadurch angezeigte weitergehende Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ihren Grund hat, ist mir bis dahin nicht erklärlich, zumal die ausgeschiedenen Schwefelmengen sehr variabel waren. So wurden bei der Zersetzung von 0,3692 Grm. Diazosalicylsäure 0,1045 Grm. Schwefel ausgeschieden, statt der berechneten Menge von 0,0720 Grm. Zwei andere Bestimmungen, auf die gleiche Menge Substanz berechnet, gaben 0,1258 Grm. und 0,1390 Grm. Schwefel.

Nur kurz sei erwähnt, dass der Versuch, Schwefelwasserstoffgas auf trockene Diazosalicylsäure, oder wenn solche in Benzol suspendirt ist, wirken zu lassen, ohne Erfolg blieb.

Durch meine Versuche habe ich den Beweis geliefert, dass Schwefelwasserstoffgas auf Diazosalicylsäure nicht in der von Schmitt bei der Diazophenylschwefelsäure gefundenen Weise wirkt, und wenn es mir auch nicht gelungen ist, die Hydrosulfürsalicylsäure zu fixiren, so ist nach Obigem die Exi-

stenz derselben doch höchst wahrscheinlich. Dennoch wird die Darstellung derselben zum Beweis, dass Schwefelwasserstoffgas in der von mir angedeuteten Art wirkt, nöthig sein. Einstweilen hat meine Ansicht viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn wie wollte man sonst die Rückbildung der Salicylsäure aus Diazosalicylsäure unter dem Einfluss des Schwefelwasserstoffgases erklären?

Ich glaube gewiss, dass die Darstellung der Hydrosulfürsalicylsäure noch gelingen wird, und es wäre auch sehr interessant, mit andern Diazosäuren in dieser Richtung Versuche anzustellen.

Erhitzt man die Diazosalicylsäure wenig über 100° C., so explodirt sie sehr heftig unter Hinterlassung eines gelben stickstofffreien Körpers. Ich habe einige Versuche angestellt, um Aufschluss über die Natur dieses Körpers zu erlangen, und wenn auch diese Versuche noch keineswegs abgeschlossen sind, so will ich doch das bis dahin Gefundene kurz mittheilen.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löst sich aber in concentrirter Ammoniakflüssigkeit, leichter in Kalilauge auf und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder gefällt.

Griess *) erhielt bei der Zersetzung der Diazobenzoë-Amidobenzoesäure durch Erhitzen unter Entweichen von zwei Atomen Stickstoff neben Amidobenzoësäure einen Körper, welchen er nach der Formel $C_{14}\ H_4\ O_4$ zusammengesetzt glaubt, und den er hiernach Benzacrylsäure nennt. Die Benzacrylsäure würde sich von der Benzoësäure durch den Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden. Analog müsste das bei der Zersetzung der Diazosalicylsäure auftretende Product der Formel $C_{14}\ H_4\ O_6$ entsprechen:

$$\underset{\text{Diazosalicylsäure.}}{C_{14}\ H_4\ N_2\ O_6} = C_{14}\ H_4\ O_6 + N_2$$

Es müssten also gerade zwei Atome Stickstoff entweichen. Dieselben volumetrisch zu bestimmen, war wegen der Heftigkeit der Explosion nicht thunlich; auch wollte es mir nicht gelingen, die Menge des bei der Zersetzung bleibenden Rückstandes zu bestimmen, weil stets gewisse Quantitäten des Rückstandes bei der Explosion aus den Kolben geschleudert wurden.

Die mit dem Zersetungsproduct vorgenommenen Analysen ergaben folgendes Resultat:

*) Annalen der Chemie. B. 117, S. 19.

1) 0,2181 Grm. Substanz lieferten 0,5442 Grm. $CO_2$
und 0,0768 Grm. HO.
2) 0,2496 Grm. Substanz „ 0,6215 „
und 0,0823 Grm. HO.
3) 0,2054 Grm. Substanz „ 0,5156 „
und 0,0710 Grm. HO.

Wie folgende Zusammenstellung zeigt, stimmen diese Zahlen nicht mit der Formel $C_{14}$ $H_4$ $O_6$ überein:

| | berechnet: | | gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1. | 2. | 3. |
| C | 84 | 61,77 | 68,04 | 67,91 | 68,45 |
| H | 4 | 2,94 | 3,91 | 3,66 | 3,84 |
| O | 48 | 35,29 | — | — | — |
| | 136 | 100,00 | | | |

Da es nicht unmöglich schien, dass die analysirte Substanz nicht rein war, so wurde der Körper zunächst in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Die nun dann vorgenommene Analyse lieferte andere Zahlen;

0,2749 Grm. Substanz gaben 0,6500 Grm. $CO_2$
und 0,1005 Grm. HO.

| | berechnet: | gefunden |
|---|---|---|
| C | 61,77 | 64,46 |
| H | 2,94 | 4,05 |
| O | 35,29 | — |
| | 100,00 | |

Der Kohlenstoffgehalt hat sich also dem nach der Formel $C_{14}$ $H_4$ $O_6$ berechneten etwas genähert.

Meine Zeit erlaubte mir bis jetzt nicht, weitere Versuche mit diesem interessanten Körper anzustellen, und ich will nur noch erwähnen, dass es wohl nicht unwahrscheinlich sein dürfte, dass die analysirte Substanz immer noch nicht rein war und vielleicht erst durch abermaliges Lösen in Kalilauge etc. rein erhalten werden kann.

---

*Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der polytechnischen Schule in Cassel ausgeführt, und ich fühle mich verpflichtet, dem Vorstande dieses Institutes, Herrn Dr. R. Schmitt, welcher mich vielfach durch seinen Rath unterstützte, hiermit öffentlich meinen Dank auszusprechen.*